

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 503 422 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
03.06.1998 Patentblatt 1998/23

(51) Int Cl.⁶: **C08F 232/08**

(21) Anmeldenummer: **92103538.2**

(22) Anmeldetag: **02.03.1992**

(54) Verfahren zur Herstellung chemisch einheitlicher Cycloolefincopolymere

Process for the preparation of chemically homogenous cycloolefinic copolymers

Procédé pour la préparation de copolymères cycloléfiniques chimiquement homogènes

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

(30) Priorität: **09.03.1991 DE 4107682**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.09.1992 Patentblatt 1992/38

(60) Teilanmeldung: **96108898.6 / 0 729 977**

(73) Patentinhaber: **TARGOR GmbH**
55116 Mainz (DE)

(72) Erfinder:
• **Brekner, Michael-Joachim, Dr.**
W-6000 Frankfurt am Main 71 (DE)

- **Osan, Frank, Dr.**
W-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
- **Rohrmann, Jürgen, Dr.**
W-6233 Kelkheim (Taunus) (DE)
- **Antberg, Martin, Dr.**
W-6238 Hofheim am Taunus (DE)

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 283 164 EP-A- 0 407 870
DE-A- 3 835 044

- **PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 11, no. 60**
(C-405)(2507) 24. Februar 1987

EP 0 503 422 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Copolymeren von polycyclischen Olefinen, wobei keine Ringöffnung erfolgt.

Es ist bekannt, daß polycyclische Olefine mittels verschiedener Ziegler- Katalysatoren polymerisiert werden können. Die Polymerisation verläuft in Abhängigkeit vom Katalysator über Ringöffnung (vgl. US 4 178 424) oder Öffnung der Doppelbindung (vgl. EP-A 156 464, EP-A 283 164, EP-A-203.799).

Der Nachteil einer ringöffnenden Polymerisation besteht darin, daß das erhaltene Polymerisat Doppelbindungen enthält, die zu Kettenvernetzungen führen können und damit die Verarbeitbarkeit des Materials durch Extrudieren oder Spritzgießen erheblich einschränken.

Die Polymerisation unter Öffnung der Doppelbindung führt bei cyclischen Olefinen zu einer relativ niederen Polymerisationsgeschwindigkeit (Umsatzrate).

Eine gewisse Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde durch die Verwendung löslicher Metallocenverbindungen wie Bis-(Cyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid erreicht (vgl. JP 61-221206).

Aus EP-A-407 870 sind Polymerisate von polycyclischen Olefinen mit einer Viskositätszahl größer 20 cm³/g und einer Glas temperatur oberhalb 100 °C bekannt, die ohne Ringöffnung mit einer hohen Polymerisationsgeschwindigkeit mittels eines Katalysators erhalten werden. Der Katalysator besteht aus einer stereorigiden, chiralen Metallocenverbindung der Gruppen IVb bis VIb des Periodensystems der Elemente und einem Aluminoxan.

Aus EP-A-283 164 ist ein statistisches Cycloolefin-Copolymer bekannt, das Einheiten enthält, die abgeleitet sind von (A) einer α -Olefin Komponente mit 3 bis 20 Kohlenstoffatomen, (B) einer gegebenenfalls vorhandenen cyclischen Polymerkomponente und (C) einer Cycloolefin Komponente.

Aus DE-A-3835044 ist ein Verfahren zur Herstellung von Mono- und Copolymerisaten von polycyclischen Olefinen bekannt, die ohne Ringöffnung mit einer hohen Polymerisationsgeschwindigkeit mittels eines Katalysators erhalten werden. Der Katalysator besteht aus einer stereorigiden, chiralen Metallocenverbindung der Gruppen IVb bis VIb des Periodensystems der Elemente und einem Aluminoxan.

Als Katalysator läßt sich bei cyclischen Olefinen eine stereorigide chirale Metallocenverbindung wie z.B. Ethylenbis(indenyl)zirkoniumdichlorid (vgl. EP-A 283164) oder Dimethylsilyl-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid verwenden, wobei die Polymerisation unter Erhalt des Ringes erfolgt.

Die Glas temperatur amorpher Copolymere korreliert mit den Einbauraten der Comonomere in das Polymer. Beispielsweise erhöht sich die Glas temperatur von Norbornen/Ethylen-Copolymeren pro Molprozent Norbornen im Polymer um 4 bis 5 Kelvin. Die Glas temperatur ist ein indirektes Maß für die Wärmeformbeständigkeit.

Versuche haben gezeigt, daß die erzielten Einbauverhältnisse bei Verwendung herkömmlicher Metallocenkatalysatoren sehr empfindlich durch die Reaktionsparameter wie Monomerkonzentration, Druck und Temperatur beeinflußt werden.

Bei diskontinuierlicher Polymerisation ist die chemische Einheitlichkeit der Produkte stark umsatzabhängig.

Bei kontinuierlichem Betrieb ist eine relativ lange Anfahrperiode notwendig, um zu stationären Reaktionsbedingungen zu kommen. Die in dieser Phase entstandenen chemisch uneinheitlichen Produkte liegen in der Regel außerhalb der für Handelsprodukte geforderten Spezifikationen.

In beiden Fällen ist eine geringere Empfindlichkeit der Katalyse auf Veränderungen der Reaktionsparameter wünschenswert, um Zeit und Abfall einzusparen und um höhere Raum-Zeit-Ausbeuten zu erzielen.

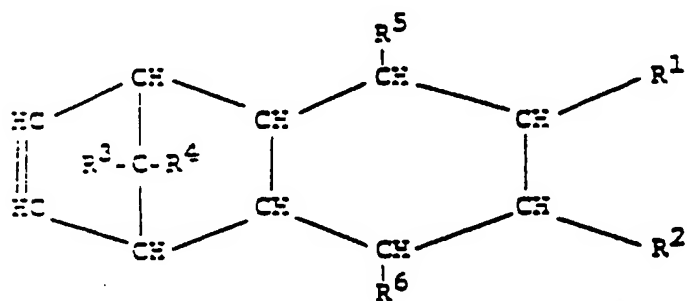
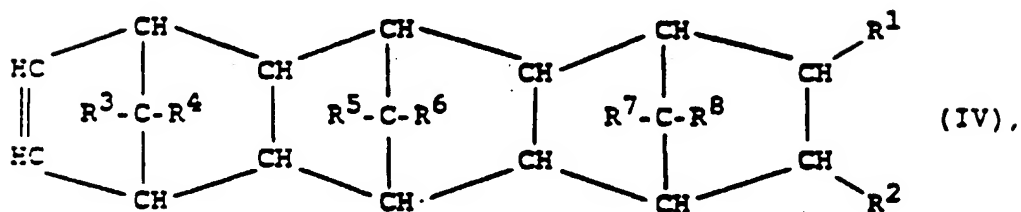
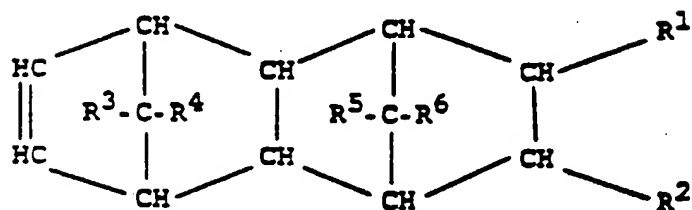
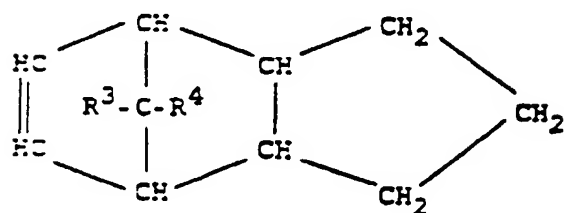
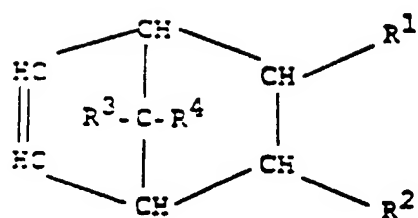
Statistische Copolymere sind durch eine statistische Verteilung der Comonomereinheiten in der Polymerkette gekennzeichnet. Dies hat eine höhere Fluktuation der Dichte des Materials zur Folge als dies bei Homopolymeren oder alternierenden Copolymeren gegeben ist. Dichtefluktuationen erhöhen jedoch den Streulichtanteil und mindern die Transparenz. Anwendungen, bei denen, wie bei Lichtwellenleitern, höchste Anforderungen an die Lichtdurchlässigkeit gestellt werden, sind dadurch eingeschränkt. Auch hier sind daher in hohem Maß chemisch einheitliche Produkte wünschenswert.

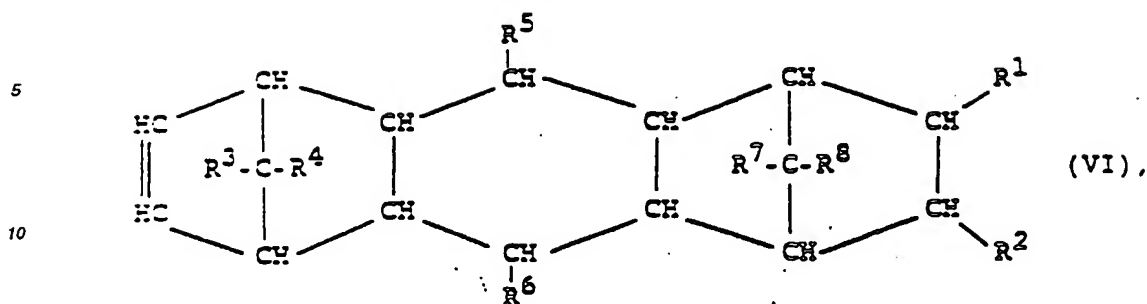
Unter chemischer Einheitlichkeit wird ein nahezu konstantes Einbauverhältnis der Monomeren in das Copolymer - über die jeweilige Polymerkette als auch über die Gesamtzahl der gebildeten Ketten (über die Polymerisationszeit) - verstanden. So steigt die chemische Einheitlichkeit in dem Maße wie sich die Copolymeren in ihrem Aufbau von einer statistischen zu einer alternierenden Monomerabfolge nähern.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren zur Herstellung von Cycloolefinocopolymeren zu finden, das, basierend auf der Polymerisation über die Doppelbindung, bei hoher Raum-Zeit-Ausbeute chemisch einheitliche Copolymere liefert, wobei gleichzeitig Veränderungen der Reaktionsparameter auf die chemische Einheitlichkeit der Produkte einen geringeren Einfluß haben als bei bekannten Verfahren.

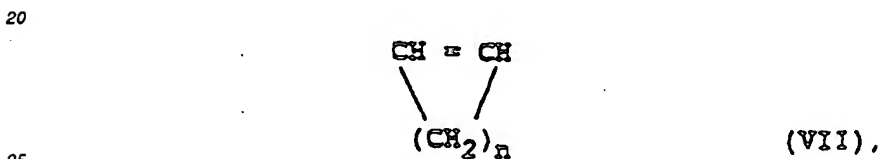
Es wurde gefunden, daß mit speziellen Metallocenkatalysatoren diese Aufgabe gelöst werden kann.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung eines Cycloolefinocopolymers durch Polymerisation von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines Monomers der Formeln I, II, III, IV, V oder VI

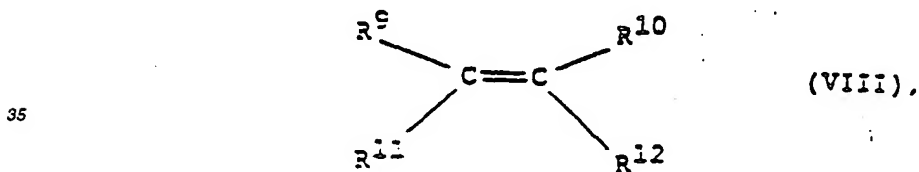




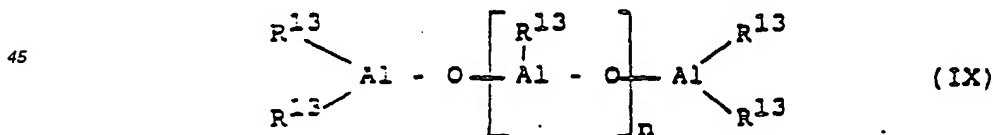
15 worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen C₆-C₁₆-Aryl- oder einen C₁-C₈-Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können,
0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eines Cycloolefins der Formel VII



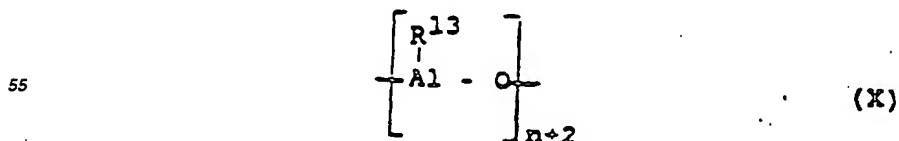
30 worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist, und
0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines acyclischen Olefins der Formel VIII



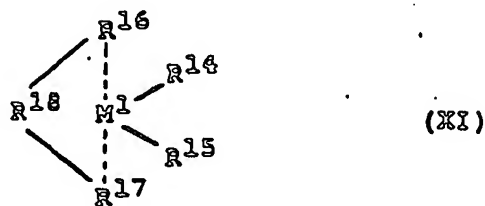
40 worin R⁹, R¹⁰, R¹¹ und R¹² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C₁-C₈-Alkylrest bedeuten, bei Temperaturen von -78 bis 150°C und einem Druck von 0,01 bis 64 bar, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Aluminoxan der Formel IX



50 für den linearen Typ und/oder der Formel X



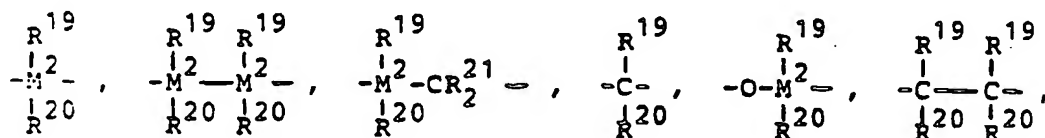
für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln IX und X die Reste R^{13} gleich oder verschieden sind und eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, und einem Metallocen der Formel XI



besteht, worin

M^1 Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist,
 R^{14} und R^{15} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Aryloxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe oder eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe bedeuten,
 R^{16} und R^{17} verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M^1 eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

R^{18}



= BR^{19} , = AlR^{19} , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO_2 , = NR^{19} , = CO, = PR^{19} oder = $P(O)R^{19}$ ist, wobei R^{19} , R^{20} und R^{21}

gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Fluoralkylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Fluorarylgruppe, eine C_6 - C_{10} -Arylgruppe, eine C_1 - C_{10} -Alkoxygruppe, eine C_2 - C_{10} -Alkenylgruppe, eine C_7 - C_{40} -Arylalkylgruppe, eine C_8 - C_{40} -Arylalkenylgruppe oder eine C_7 - C_{40} -Alkylarylgruppe bedeuten oder R^{19} und R^{20} oder R^{19} und R^{21} jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und

M^2 Silizium, Germanium oder Zinn ist, dadurch gekennzeichnet, daß der Teil des Metallocenmoleküls, der durch M^1 und die Substituenten R^{16} - R^{17} gebildet wird, C_1 -Symmetrie aufweist.

Dabei steht Alkyl für geradkettiges oder verzweigtes Alkyl.

Das monocyclische Olefin VII kann für die Zwecke der Erfindung auch substituiert sein (z.B. durch Aryl- oder Alkylreste).

Bevorzugt wird im flüssigen Cycloolefinmonomer, Cycloolefinmonomergemisch oder in konzentrierten Lösungen polymerisiert.

Im erfindungsgemäßen Verfahren wird mindestens ein polycyclisches Olefin der Formeln I, II, III, IV, V oder VI, vorzugsweise ein Cycloolefin der Formeln I oder III, worin R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 und R^8 gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche Bedeutung haben können, polymerisiert.

Gegebenenfalls wird auch ein monocyclisches Olefin der Formel VII, worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist, verwendet. Ein anderes Comonomer ist ein acyclisches Olefin der Formel VIII, worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten. Bevorzugt sind Ethylen oder Propylen.

Insbesondere werden Copolymere von polycyclischen Olefinen, vorzugsweise der Formeln I und III, mit den acyclischen Olefinen VIII hergestellt.

Besonders bevorzugte Cycloolefine sind Norbornen und Tetracyclododecen, wobei diese durch (C_1 - C_6)-Alkyl substituiert sein können. Sie werden vorzugsweise mit Ethylen copolymerisiert; besondere Bedeutung besitzen Ethylen/Norbornen-Copolymere.

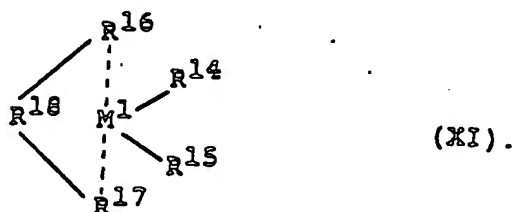
Bevorzugt werden Einbauverhältnisse der Comonomeren VII und/oder VIII in das Copolymer von 20:80 bis 80:20. Insbesondere werden Einbauverhältnisse von 40:60 bis 60:40 bevorzugt.

Das polycyclische Olefin (I bis VI) wird in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Gew.-% und das monocyclische Olefin (VII) in einer Menge von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eingesetzt.

Die Konzentration des offenkettigen Olefins ergibt sich aus der Löslichkeit des offenkettigen Olefins in dem Reaktionsmedium bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur.

Als polycyclische Olefine, monocyclische Olefine und offenkettige Olefine sind auch Gemische zweier oder mehrerer Olefine des jeweiligen Typs zu verstehen. Das heißt, es können neben polycyclischen Bicopolymeren auch Ter- und Multicopolymere nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Auch Copolymere der Cycloolefine VII mit den acyclischen Olefinen VIII lassen sich vorteilhaft nach dem beschriebenen Verfahren erhalten. Von den Cycloolefinen VII ist Cyclopenten, das substituiert sein kann, bevorzugt.

Der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysator ist oben beschrieben und besteht aus einem Aluminiumoxan und mindestens einem Metallocen (Übergangsmetallkomponente) der Formel XI

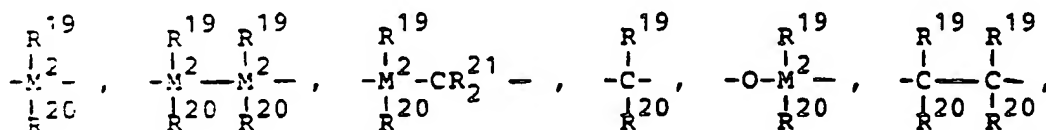


In Formel XI ist M^1 ein Metall aus der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob und Tantal, vorzugsweise Zirkon und Hafnium. Besonders bevorzugt wird Zirkon verwendet.

R^{14} und R^{15} sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkylgruppe, eine $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -, vorzugsweise $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkoxygruppe, eine $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -, vorzugsweise $\text{C}_6\text{-C}_8$ -Arylgruppe, eine $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -, vorzugsweise $\text{C}_6\text{-C}_8$ -Aryloxygruppe, eine $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -, vorzugsweise $\text{C}_2\text{-C}_4$ -Alkenylgruppe, eine $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -, vorzugsweise $\text{C}_7\text{-C}_{10}$ -Arylalkylgruppe, eine $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -, vorzugsweise $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ -Alkylarylgruppe, eine $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ -, vorzugsweise $\text{C}_8\text{-C}_{12}$ -Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

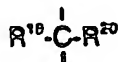
Bevorzugt ist R^{16} Fluorenyl und R^{17} Cyclopentadienyl, wobei diese Reste substituiert sein können (im Fall der C_1 -Symmetrie).

R^{18} ist eine ein- oder mehrgliedrige Brücke, welche die Reste R^{16} und R^{17} verknüpft und bedeutet vorzugsweise

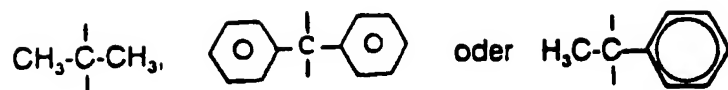


$= \text{BR}^{19}$, $= \text{AlR}^{19}$, $-\text{Ge}-$, $-\text{Sn}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $= \text{SO}$, $= \text{SO}_2$, $= \text{NR}^{19}$, $= \text{CO}$, $= \text{PR}^{19}$ oder $= \text{P}(\text{O})\text{R}^{19}$, wobei R^{19} , R^{20} und R^{21} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylgruppe, eine $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Fluoralkylgruppe, eine $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ -Arylgruppe, eine $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkoxygruppe, eine $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -Alkenylgruppe, eine $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine $\text{C}_8\text{-C}_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine $\text{C}_7\text{-C}_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten, oder R^{19} und R^{20} oder R^{19} und R^{21} bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

Bevorzugt ist R^{18} ein Rest



und besonders bevorzugt



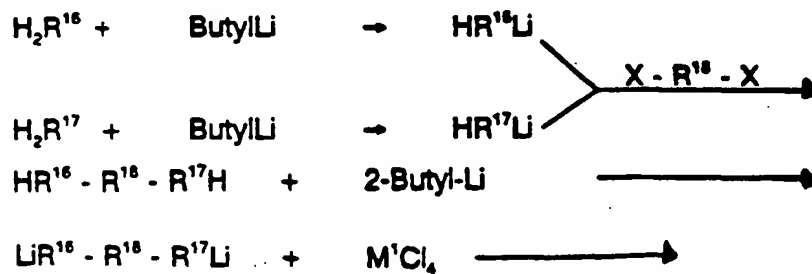
5

Von den Resten R^{19} - M^2 - R^{20} ist insbesondere Dimethylsilyl von Bedeutung.

M^2 ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium oder Germanium.

Die verbrückten Metallocene können nach folgendem bekannten Reaktionsschema hergestellt werden:

10

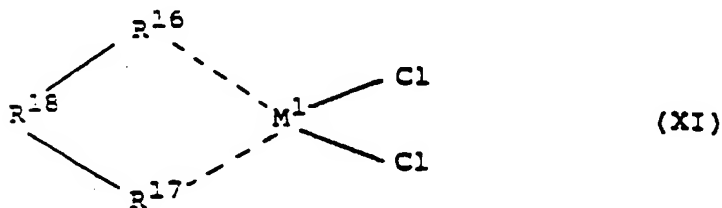


15

20

25

30



oder

35

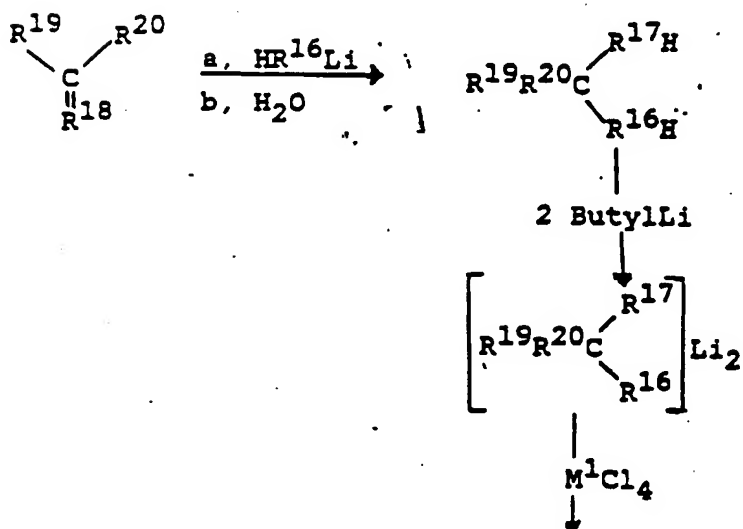


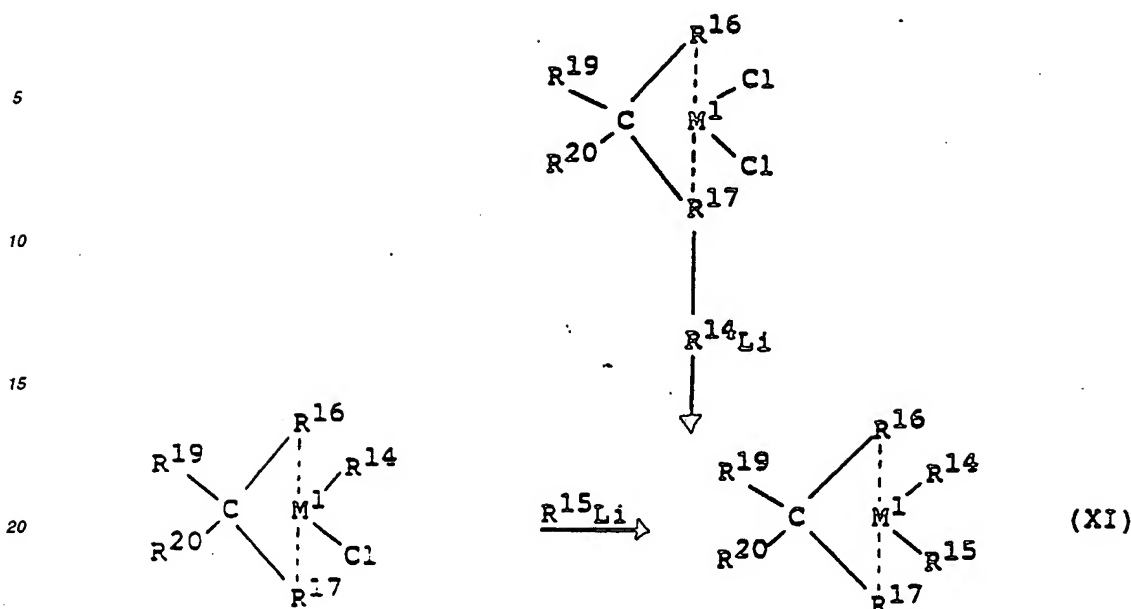
40

45

50

55





25 Das obige Reaktionsschema gilt auch für die Fälle $R^{19} = R^{20}$ und/oder $R^{14} = R^{15}$ (vgl. Journal of Organometallic Chem. 288 (1985) 63-67 und EP-A 320 762).

Von den erfindungsgemäßen Metallocenen XI, welche in dem Teil des Moleküls, der durch das Zentralatom M^1 und die Substituenten R^{16} - R^{17} gebildet wird, C_1 -Symmetrie aufweisen (d.h. dieser Molekülteil weist keinerlei höhere Symmetrieelemente auf und ist nur durch eine Drehung um 360° - einzählige Achse - mit sich selbst zur Deckung zu bringen), sind besonders zu nennen:

30 Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Methylphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
35 Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid,
Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid und
Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid und die entsprechenden Hafniumdichloride.

40 Zur Bedeutung des Begriffs C_1 -Symmetrie vgl. K. Mislow "Einführung in die Stereochemie, Verlag Chemie, 1. Auflage 1967, S. 23 f..

Allgemein bevorzugt sind Ligandensysteme (R^{16} - R^{18}), die eine unterschiedliche sterische Wechselwirkung auf die Liganden R^{14} und R^{15} ausüben können. Die Natur der Liganden R^{14} und R^{15} ist dabei ohne Bedeutung.

45 Der Cokatalysator ist (bevorzugt) ein Aluminoxan der Formel IX und/oder der Formel X. In diesen Formeln können die Reste R^{13} gleich oder verschieden sein und bedeuten eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Isobutyl, Butyl oder Neopentyl, oder Phenyl oder Benzyl. Besonders bevorzugt ist Methyl. n ist eine ganze Zahl von 0 bis 50, bevorzugt 5 bis 40.

50 Das Aluminoxan kann auf verschiedene Arten nach bekannten Verfahren hergestellt werden. Eine der Methoden ist beispielsweise, daß eine Aluminiumkohlenwasserstoffverbindung und/oder eine Hydridoaluminiumkohlenwasserstoffverbindung mit Wasser (gasförmig, fest, flüssig oder gebunden - beispielsweise als Kristallwasser) in einem inerten Lösungsmittel (wie z.B. Toluol) umgesetzt wird. Zur Herstellung eines Aluminoxans mit verschiedenen Alkylgruppen R^{13} werden entsprechend der gewünschten Zusammensetzung zwei verschiedene Aluminiumtrialkyle ($AlR_3 + AlR'_3$) mit Wasser umgesetzt (vgl. S. Pasynkiewicz, Polyhedron 9 (1990) 429 und EP-A 302 424):

Die genaue Struktur der Aluminoxane ist nicht bekannt.

55 Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetzter Aluminiumausgangsverbindung, die in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam.

Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel (IX) und/oder (X) vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminioxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerte Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff. Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminioxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von 10^{-4} - 1 mol pro mol Aluminioxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von -78°C bis 100°C , vorzugsweise 0 bis 70°C .

Das Metallocen kann auch vopolymerisiert oder auf einen Träger aufgebracht werden. Zur Vopolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

Geeignete Träger sind beispielsweise Silikagele, Aluminiumoxide, festes Aluminioxan oder andere anorganische Trägermaterialien. Ein geeignetes Trägermaterial ist auch ein Polyolefinpulver in feinverteilter Form.

Eine weitere mögliche Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man an Stelle oder neben eines Aluminioxans eine salzartige Verbindung der Formel $\text{R}_x\text{NH}_{4-x}\text{BR}'_4$ oder der Formel $\text{R}_3\text{PHBR}'_4$ als Kokatalysator verwendet. Dabei sind $x = 1, 2$ oder 3, $\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl , gleich oder verschieden, und $\text{R}' = \text{Aryl}$, das auch fluoriert oder teilfluoriert sein kann. In diesem Fall besteht der Katalysator aus dem Reaktionsprodukt eines Metallocens mit einer der genannten Verbindungen (vgl. EP-A 277 004).

Falls dem Reaktionsgemisch Lösemittel zugesetzt wird, dann handelt es sich um gebräuchliche inerte Lösemittel wie z.B. aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe, Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfractionen oder Toluol.

Die Metallocenverbindung wird in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von 10^{-3} bis 10^{-8} , vorzugsweise 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminioxan wird in einer Konzentration von 10^{-4} bis 10^{-1} , vorzugsweise 10^{-4} bis $2 \cdot 10^{-2}$ mol pro dm^3 Reaktorvolumen verwendet, bezogen auf den Gehalt an Aluminium. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Bei der Herstellung von Copolymerisaten kann die Variation der Molverhältnisse des polycyclischen Olefins zum eingesetzten offenkettigen Olefin in einem weiten Bereich erfolgen. Bevorzugt werden molare Verhältnisse von 3:1 bis 100:1 Cycloolefin zu offenkettigem Olefin eingesetzt. Durch die Wahl der Polymerisationstemperatur, durch die Konzentration der Katalysatorkomponenten und das eingesetzte Molverhältnis bzw. den Druck des gasförmigen, offenkettigen Olefins läßt sich die Einbaurrate an Comonomer beinahe beliebig steuern. Bevorzugt werden Einbauraten zwischen 20 und 80 Mol-% der cyclischen Komponenten und besonders bevorzugt werden Einbauraten zwischen 40 und 60 Mol-% der cyclischen Komponenten.

Die mittlere Molmasse des gebildeten Copolymers läßt sich durch Wasserstoff-Dosierung, Variation der Katalysatorkonzentration oder Variation der Temperatur in bekannter Weise steuern.

Die Polydispersität M_w/M_n der Copolymeren ist mit Werten zwischen 2,0 - 3,5 recht eng. Dadurch resultiert ein Eigenschaftsbild der Polymerisate, das diese für das Spritzgießen besonders geeignet macht.

Weiterhin wurde anhand von NMR-Spektren festgestellt, daß sich diese Cycloolefincopolymere auch in ihrer Mikrostruktur deutlich von denen unterscheiden, die mit herkömmlichen Metallocenkatalysatoren hergestellt worden sind (vgl. Fig. 1). Dieser Unterschied könnte damit erklärt werden, daß die erfindungsgemäßen Katalysatoren aufgrund ihrer speziellen Symmetrie alternierend polymerisieren. Nach heutigem Kenntnisstand ist anzunehmen, daß die erfindungsgemäßen Cycloolefincopolymere alternierende Cycloolefinsequenzen enthalten, die eine strukturelle Differenzierbarkeit nach NMR ermöglichen (vgl. Figur 1).

Die erfindungsgemäß hergestellten Materialien eignen sich besonders zur Herstellung von Extrusionsteilen wie Folien, Schläuchen, Rohren, Stangen und Fasern als auch zur Herstellung von Spritzgußartikeln beliebiger Form und Größe.

Eine wichtige Eigenschaft der Materialien ist ihre Transparenz. Dadurch kommt besonders den optischen Anwendungen der extrudierten oder spritzgegossenen Teile aus diesen Materialien eine große Bedeutung zu. Der mit einem Abbe-Refraktometer und Mischlicht bestimmte Brechungsindex der in den nachfolgenden Beispielen beschriebenen Reaktionsprodukte liegt im Bereich zwischen 1,520 und 1,555. Nach dem der Brechungsindex sehr nahe an dem von Kronglas ($n = 1,51$) liegt, können die erfindungsgemäßen Produkte als Glasersatz verschiedene Anwendungen finden wie beispielsweise Linsen, Prismen, Trägerplatten und -folien für optische Datenspeicher, für Videoplatten, für Compact Disks, als Deck- und Fokussierscheiben für Solarzellen, als Deck- und Streuscheiben für Leistungsoptiken, als Lichtwellenleiter in der Form von Fasern oder Folien.

Die Polymeren sind auch für die Herstellung von Polymerlegierungen einsetzbar. Die Legierungen können in der Schmelze oder in Lösung hergestellt werden. Die Legierungen weisen jeweils eine für bestimmte Anwendungen günstige Eigenschaftskombination der Komponenten auf. Für Legierungen mit den Polymeren sind folgende Polymere einsetzbar:

Polyethylen, Polypropylen, (Ethylen-Propylen)-Copolymere, Polybutylen, Poly-(4-methyl-1-penten), Polyisopren, Polyisobutylen, Naturkautschuk, Poly(methylmethacrylat), weitere Polymethacrylate, Polyacrylate, (Acrylat-Methacrylat)-Copolymere, Polystyrol, (Styrol-Acrylnitril)-Copolymere, Bisphenol-A-Polycarbonat, weitere Polycarbonate, aro-

matische Polyestercarbonate, Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, amorphe Polyarylate, Nylon-6, Nylon-66, weitere Polyamide, Polyamide, Polyetherketone, Polyoxymethylen, Polyoxyethylen, Polyurethane, Polysulfone, Polyethersulfone, Polyvinylidenfluorid.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Glastemperaturen (T_g) wurden mittels DSC (Differential Scanning Calorimetry) bei einer Aufheizrate von 20°C/min bestimmt. Die angegebenen Viskositätszahlen wurden gemäß DIN 53 728 ermittelt.

Beispiel 1

Ein 1,5-dm³-Reaktor wurde mit Ethylen gefüllt und mit 600 cm³ einer 85 gewichtsprozentigen Lösung von Norbornen in Toluol gefüllt. Durch mehrfaches Aufdrücken von Ethylen (6 bar) wurde die Lösung mit Ethylen gesättigt. Es wurde ein Druck von 0,5 bar (Überdruck) eingestellt, 5 cm³ toluolische Methylaluminoxanlösung (10,1 Gew.-% Methylaluminoxan der Molmasse 1300 g/Mol nach kryoskopischer Bestimmung) in den Reaktor gegeben und 15 min bei 70°C gerührt. Eine Lösung von 10 mg Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)-cyclopentadienyl)zirkondichlorid in 5 cm³ toluolischer Methylaluminoxanlösung wurde nach 15 minütiger Voraktivierung zugegeben. (Zur Molekulargewichtsregulierung kann Wasserstoff vor der Katalysatorzugabe zugegeben werden).

Unter Rühren (750 UPM) wurde eine Stunde bei 70°C polymerisiert, wobei der Ethylen-Überdruck durch Nachdosieren bei 0,5 bar gehalten wurde.

Die Reaktionslösung wurde in ein Gefäß abgelassen und schnell in 5 dm³ Aceton eingetropft, 10 min gerührt und anschließend filtriert.

Der erhaltene Feststoff wurde mehrfach mit 10 %iger Salzsäure und Aceton im Wechsel gewaschen. Es wurde neutral gewaschen und nochmals mit Aceton gerührt. Das erneut filtrierte Polymer wurde bei 80°C und einem Druck von 0,2 bar 15 Stunden getrocknet.

Es wurden 18 g eines farblosen Polymers erhalten. Es wurde eine Viskositätszahl von 32 cm³/g und eine Glastemperatur (T_g) von 145°C gemessen. Das Norbornen/Ethylen-Einbauverhältnis ist gemäß NMR-Spektrum ca. 50 Mol-% Norbornen zu 50 Mol-% Ethylen.

Beispiele 2 bis 6

Die Polymerisationen wurden analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei die Ethylen-Überdrücke gemäß Tabelle 1 variiert wurden.

Tabelle 1

Bsp. Nr.	Menge Katalysator (mg)	Überdruck Ethylen (bar)	Reaktionszeit (min)	Ausbeute (g)	VZ (cm ³ /g)	T _g (°C)
1	10	0,5	15	18	32	145
2	11	1	60	11	47	146
3	10	2	15	44	55	140
4	5	4	15	50	79*	132
5	10	6	30	29	96*	120
6	0,7	10	45	10	144	93

* gemessen in o-Dichlorbenzol

Beispiele 7 bis 9

Die Polymerisationen wurden analog Beispiel 1 durchgeführt, wobei einige, in Tabelle 2 zusammengefaßte Bedingungen geändert wurden.

Tabelle 2

Bsp. Nr.	Menge Katalysator (mg)	Überdruck Ethylen (bar)	Reaktionszeit (min)	Reaktionstemp. (°C)	Ausbeute (g)	T _g (°C)
7	61	0,5	60	40	7	144
8	61	1	60	40	9	133
9	120	0	30	25	17	139

Vergleichsbeispiele 10 bis 16

Die Polymerisationen wurden analog Beispiel 1 durchgeführt. Das eingesetzte Metallocen war Isopropylen-(9-fluorenyl)(cyclopentadienyl)zirkondichlorid. Dieses Metallocen entspricht nicht den erfindungsgemäßen Anforderungen an die Symmetrie im Molekülteil, der durch M¹ und R¹⁶-R¹⁷ gebildet wird, da hier weitere Symmetrieelemente, wie z.B. vertikale Spiegelebene, auftreten. Es wurden die in Tabelle 3 aufgeführten Reaktionsbedingungen gewählt.

Tabelle 3

Bsp. Nr.	Menge Metallocen (mg)	Überdruck Ethylen (bar)	Reaktionszeit (min)	Ausbeute (g)	VZ (cm ³ /g)	Tg (°C)
10	1	0,5	60	44	110	200
	11	1	60	39	93	192
	12	0,5	60	29	117	180
15	13	10	60	21	132	162
	14	1	15	43	130	153
	15	2	10	29	124	151
	16	10	30	22	118	119

Beispiel 19

Die Polymerisation erfolgte gemäß Beispiel 1. Es wurde eine 85 gewichtsprozentige Lösung von Tetracyclododecen in Toluol eingesetzt und mit 1 mg Isopropylen-(9-fluorenyl)-(1-(3-methyl)-cyclopentadienyl)-zirkondichlorid bei 70°C und 10 bar Ethylenüberdruck eine Stunde polymerisiert.

Es wurden 3,2 g Copolymer erhalten. Die Glasstemperatur betrug 159°C.

Beispiel 20 (nicht erfindungsgemäß)

Anstatt einer Norbornenlösung wurde flüssiges Norbornen eingesetzt und bei 0,5 bar Ethylenüberdruck wurde mit 10 mg meso-Dimethylsilyl-bis(1-(2,4-dimethyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid polymerisiert.

Es wurden 5,6 g Copolymer erhalten. Die Glasstemperatur betrug 102°C.

Beispiel 21

Von den nach Beispiel 1 bis 6 erhaltenen Polymeren wurden in einer Filmpresse aus je 3 g Polymer bei 300°C Platten gepreßt (Durchmesser 6 cm). Anschließend wurde sofort in kaltem Wasser abgeschreckt. Proben dieser Preßplatten wurden erneut in der DSC untersucht. Die beim ersten Aufheizen gefundenen Glasstemperaturen (Tg), Rekristallisationstemperaturen (Ter) und Schmelztemperaturen (Tm) sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4

Polymer gemäß			
Beispiel	Tg/°C	Ter/°C	Tm/°C
1	143	-	244
2	140	214	258
3	136	216	271
4	130	226	276
5	118	211	264
6	108	167	235

Beispiel 22

Die Polymerisation erfolgte analog Beispiel 1. Es wurde eine 85 gew.-%ige Lösung von Tetracyclododecen in Toluol eingesetzt und mit 10 mg Methylphenylmethyl-(9-fluorenyl)[1-(3-methyl)cyclopentadienyl]zirkondichlorid bei 70°C und 1 bar Ethylenüberdruck (Überdruck) eine Stunde polymerisiert. Es wurden 18,2 g Copolymer erhalten. Eine Probe wurde unter Stickstoff bei 350°C geschmolzen und anschließend abgeschreckt. Es wurde eine Glasstemperatur von

192°C, eine Kristallisationstemperatur von 253°C und eine Schmelztemperatur von 335°C gemessen.

Beispiel 23

Die Polymerisation wurde analog Beispiel 1 ausgeführt. Es wurden 500 cm³ 5-Methylnorborn-2-en eingesetzt und mit 2 mg Isopropenyl (9-fluorenyl)[1-(3-methyl)-cyclopentadienyl]zirkondichlorid und 60 ml Methylaluminoxan zwei Stunden bei 70°C und 4 bar Ethylen-Überdruck polymerisiert. Es wurden 21,3 g Polymer erhalten. Die Lösungsviskosität betrug 104 cm³/g und die Glas-temperatur betrug 117°C. In der DSC konnte keine Kristallisation und keine Schmelztemperatur gefunden werden. Laut ¹³C-NMR sind 41 Mol-% 5-Methylnorbornen im Copolymer enthalten.

Beispiel 24

Es wurde analog Beispiel 1 polymerisiert. Es wurden 12 mg Isopropenyl-(9-fluorenyl)-[1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl]zirkondichlorid eingesetzt und eine Stunde bei 40°C und 3 bar Ethylen-Überdruck polymerisiert. Es wurden 17,9 g Polymer erhalten. Die Schmelztemperatur betrug 286°C.

Beispiel 25

Die Polymerisation wurde analog Beispiel 5 durchgeführt. Es wurden 5 mg Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)-[1-(3-methyl)cyclopentadienyl]zirkondichlorid eingesetzt. Es wurden 43 g Polymer erhalten. Die Glas-temperatur betrug 124°C und die Schmelztemperatur 275°C.

Erläuterungen zu den Abbildungen:

Fig. 1 zeigt die ¹³C-NMR-Spektren der Polymere, die gemäß Beispiel 1 (erfindungsgemäßer Metallocenkatalysator mit C₁-Symmetrie in dem Teil des Metallocenmoleküls, der durch M¹ und R¹⁶-R¹⁷ gebildet wird) und Beispiel 14 (herkömmlicher Metallocenkatalysator; vgl. die Ausführungen zu den Vergleichsbeispielen 10 bis 16) erhalten wurden. Die Unterschiede in der Mikrostruktur sind deutlich zu erkennen.

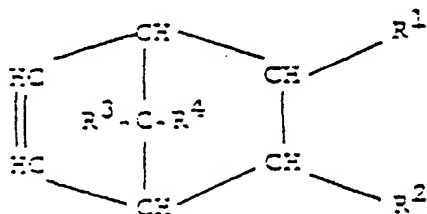
Fig. 2 zeigt den unterschiedlichen Verlauf der Abhängigkeit der Glas-temperatur (T_g) vom Ethylen-Überdruck bei der Verwendung von

- a) herkömmlichen Metallocenkatalysatoren ohne C₁-Symmetrie im genannten Molekülteil des Metallocens (obere Kurve, aufgenommen mit den Daten gemäß Tabelle 3) und
- b) bei der Verwendung von erfindungsgemäßen Metallocenkatalysatoren (untere Kurve, aufgenommen mit den Daten gemäß Tabelle 1).

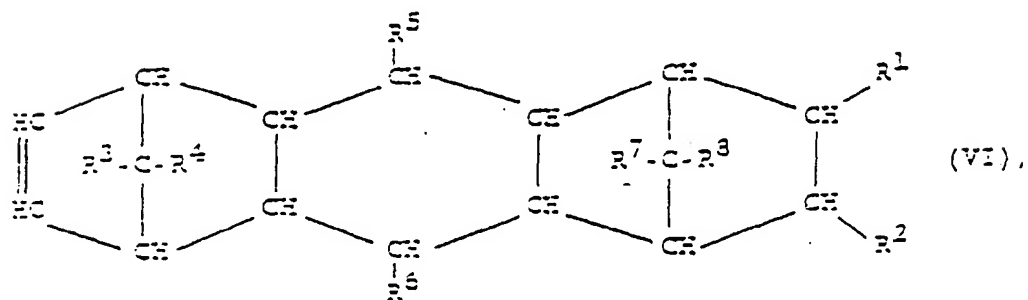
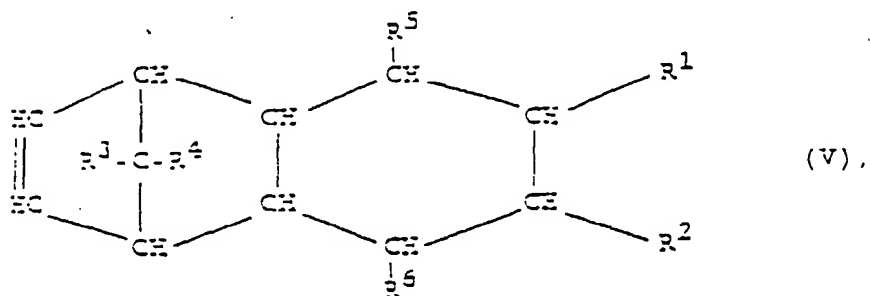
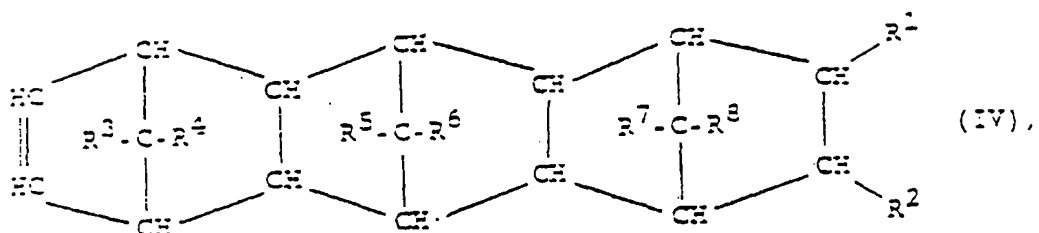
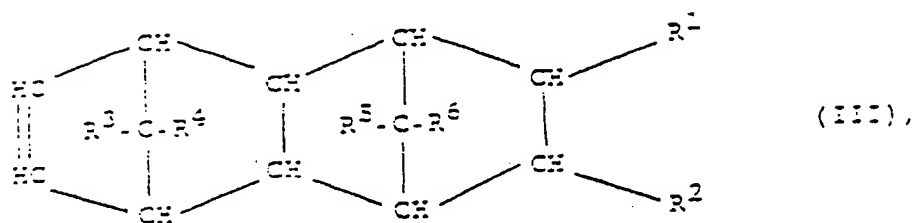
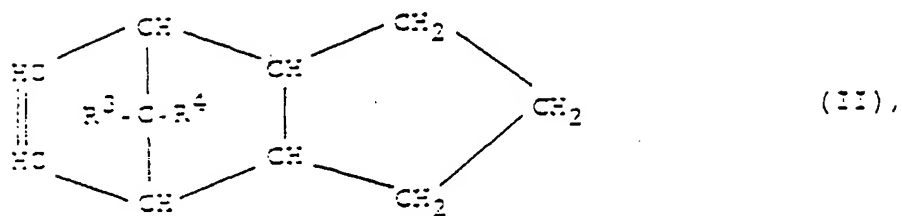
Neben den stark unterschiedlichen Kurvenverläufen, ist insbesondere die weitaus geringere Abhängigkeit der Glas-temperatur (T_g) des erhaltenen Copolymers vom Ethylen-Überdruck (Veränderung der Reaktionsparameter) bei Verwendung der erfindungsgemäßen Metallocenkatalysatoren hervorzuheben. Dieser geringere Einfluß der Reaktionsparameter auf das Reaktionsprodukt führt zwangsläufig zu chemisch einheitlichen Copolymeren.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Cycloolefincopolymers durch Polymerisation von 0,1 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines Monomers der Formeln I, II, III, IV, V oder VI



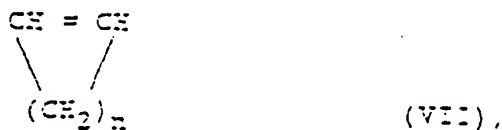
(I),



worin R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ und R⁸ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, einen C₆-C₁₆-Aryl- oder einen C₁-C₈-Alkylrest bedeuten, wobei gleiche Reste in den verschiedenen Formeln eine unterschiedliche

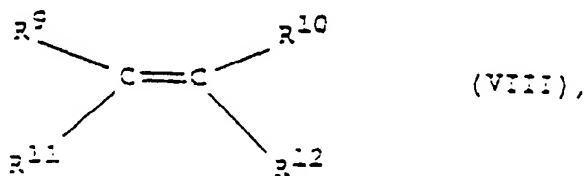
Bedeutung haben können,

0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, eines Cycloolefins der Formel VII

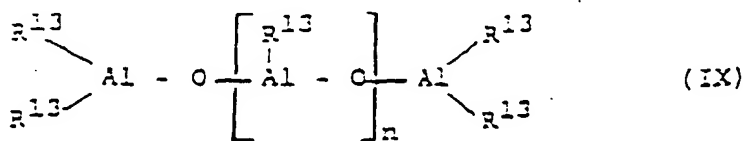


worin n eine Zahl von 2 bis 10 ist, und

0 bis 99,9 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomeren, mindestens eines acyclischen Olefins der Formel VIII



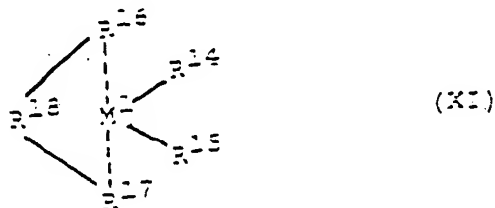
worin R^9 , R^{10} , R^{11} und R^{12} gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - C_8 -Alkylrest bedeuten, bei Temperaturen von -78 bis 150°C und einem Druck von 0,01 bis 64 bar, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Aluminoxan der Formel IX



für den linearen Typ und/oder der Formel X

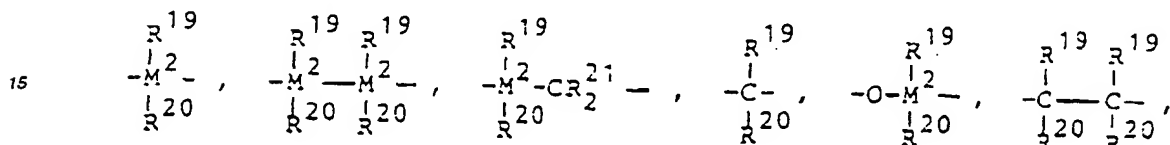


für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln IX und X die Reste R^{13} gleich oder verschieden sind und eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeuten und n eine ganze Zahl von 0 bis 50 ist, und einem Metallocen der Formel XI



besteht, worin

M¹ Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist,
 R¹⁴ und R¹⁵ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe,
 5 eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₆-C₁₀-Aryloxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe oder eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe bedeuten,
 R¹⁶ und R¹⁷ verschieden sind und einen ein oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom M¹ eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,
 10 R¹⁸



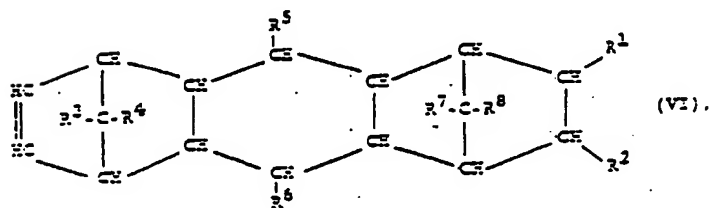
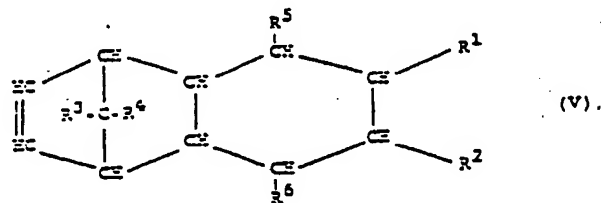
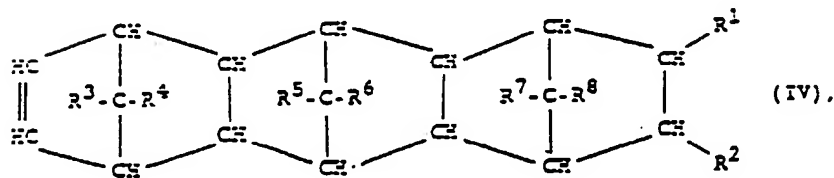
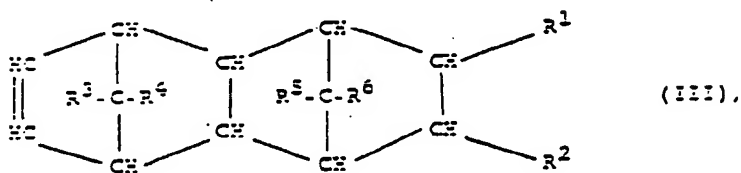
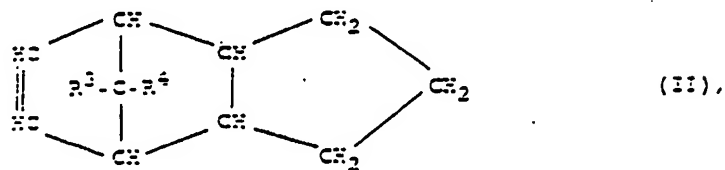
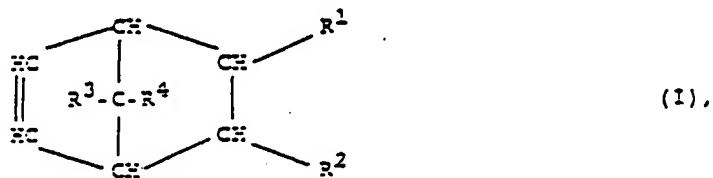
20 = BR¹⁹, = AlR¹⁹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO₂, = NR¹⁹, = CO, = PR¹⁹ oder = P(O)R¹⁹ ist, wobei R¹⁹, R²⁰ und R²¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C₁-C₁₀-Alkylgruppe, eine C₁-C₁₀-Fluoralkylgruppe, eine C₆-C₁₀-Fluorarylgruppe, eine C₆-C₁₀-Arylgruppe, eine C₁-C₁₀-Alkoxygruppe, eine C₂-C₁₀-Alkenylgruppe, eine C₇-C₄₀-Arylalkylgruppe, eine C₈-C₄₀-Arylalkenylgruppe oder eine C₇-C₄₀-Alkylarylgruppe bedeuten oder R¹⁹ und R²⁰ oder R¹⁹ und R²¹ jeweils mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden, und
 25 M² Silizium, Germanium oder Zinn ist, wobei der Teil des Metallocenmoleküls, der durch M¹ und die Substituenten R¹⁶-R¹⁷ gebildet wird, C₁-Symmetrie aufweist.

- 30 2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei im flüssigen Cycloolefinmonomer, Cycloolefinmonomergemisch oder in konzentrierten Lösungen polymerisiert wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, wobei als Metallocen der Formel XI Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Diphenylmethylen-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Methylphenylmethyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Dimethylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Diphenylsilyl-(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Diphenylmethyl-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid, Isopropylen-(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid oder ein entsprechendes Hafniumdichlorid verwendet wird.
- 40 4. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, wobei das polycyclische Olefin Norbornen oder Tetracyclododecen ist.
5. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, wobei ein Copolymer aus Norbornen und Ethylen hergestellt wird.
- 45 6. Verfahren gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, wobei neben einem Aluminoxan eine salzartige Verbindung der Formel R_xNH_{4-x}BR'₄ oder der Formel R₃PHBR'₄ als Cokatalysator verwendet wird und wobei x = 1, 2 oder 3, R = Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden, und R' = Aryl, das fluoriert sein kann, bedeuten.
- 50 7. Verfahren wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5 beschrieben, wobei anstelle eines Aluminoxans eine salzartige Verbindung der Formel R_xNH_{4-x}BR'₄ oder der Formel R₃PHBR'₄ als Cokatalysator verwendet wird und wobei x = 1, 2 oder 3, R = Alkyl oder Aryl, gleich oder verschieden, und R' = Aryl, das fluoriert sein kann, bedeuten.

55

Claims

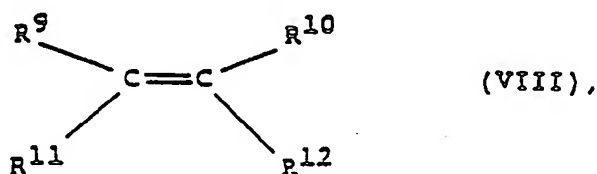
1. A process for the preparation of a cycloolefin copolymer by polymerization of from 0.1 to 99.9% by weight, based on the total amount of the monomers, of at least one monomer of the formula I, II, III, IV, V or VI



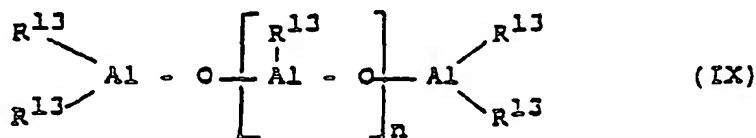
in which $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, R^7$ and R^8 are identical or different and are a hydrogen atom or a C_6-C_{16} -aryl or C_1-C_8 -alkyl radical, it being possible for identical radicals in the different formulae to have different meanings, from 0 to 99.9% by weight, based on the total amount of the monomers, of a cycloolefin of the formula VII



in which n is a number from 2 to 10, and from 0 to 99.9% by weight, based on the total amount of the monomers, of at least one acyclic olefin of the formula VIII



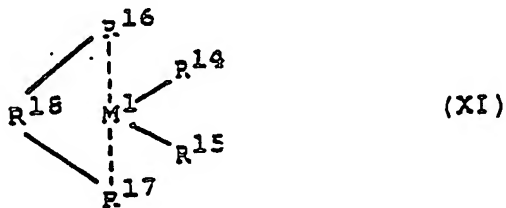
in which R^9, R^{10}, R^{11} and R^{12} are identical or different and are a hydrogen atom or a C_1-C_8 -alkyl radical, at temperatures of from -78 to 150°C and at a pressure of from 0.01 to 64 bar, in the presence of a catalyst which comprises an aluminoxane of the formula IX



for the linear type and/or formula X



for the cyclic type, where, in the formulae IX and X, the radicals R^{13} are identical or different and are a C_1-C_6 -alkyl group or phenyl or benzyl, and n is an integer from 0 to 50, and a metallocene of the formula XI



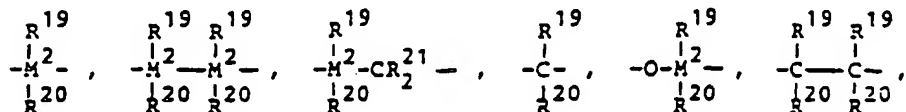
in which

M¹ is titanium, zirconium, hafnium, vanadium, niobium or tantalum,

R¹⁴ and R¹⁵ are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom, a C₁-C₁₀-alkyl group, a C₁-C₁₀-alkoxy group, a C₆-C₁₀-aryl group, a C₆-C₁₀-aryloxy group, a C₂-C₁₀-alkenyl group, a C₇-C₄₀-arylalkyl group, a C₇-C₄₀-alkylaryl group or a C₈-C₄₀-arylalkenyl group,

R¹⁶ and R¹⁷ are different and are a monovalent or polyvalent hydrocarbon radical which is able to form a sandwich structure together with the central atom M¹,

R¹⁸ is



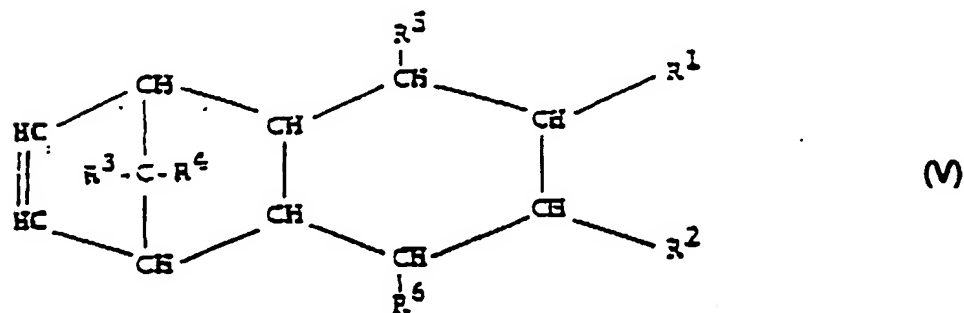
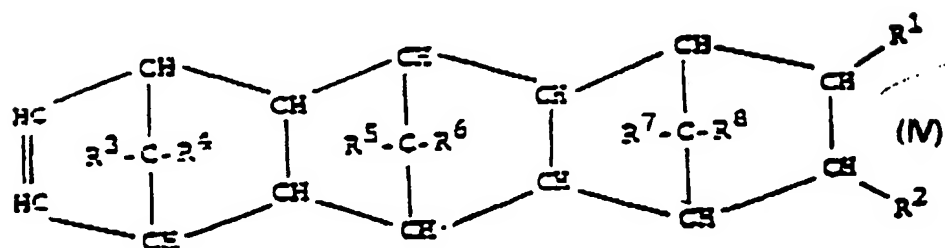
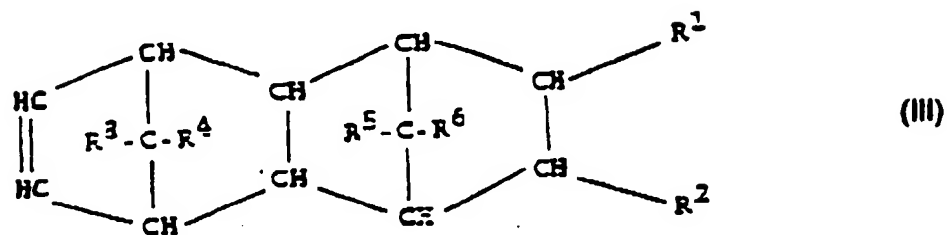
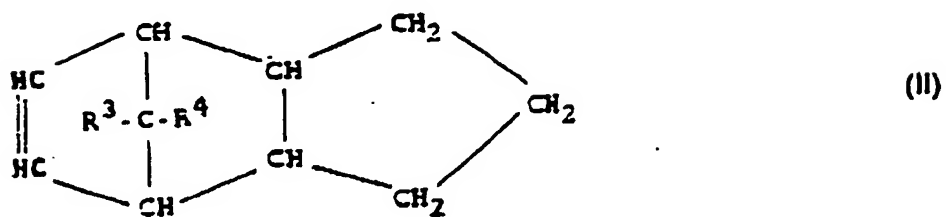
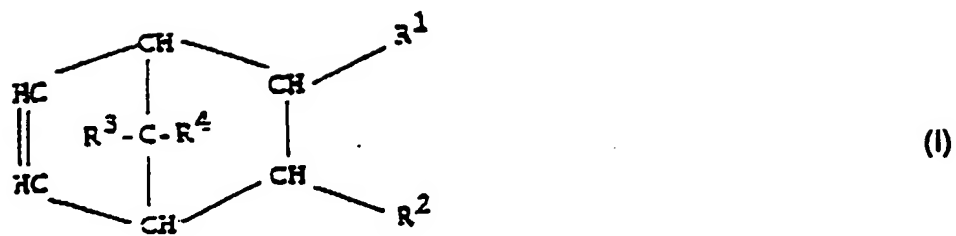
=BR¹⁹, =AlR¹⁹, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =SO, =SO₂, =NR¹⁹, =CO, =PR¹⁹ or =P(O)R¹⁹ where R¹⁹, R²⁰ and R²¹ are identical or different and are a hydrogen atom, a halogen atom, a C₁-C₁₀-alkyl group, a C₁-C₁₀-fluoroalkyl group, a C₆-C₁₀-fluoroaryl group, a C₆-C₁₀-aryl group, a C₁-C₁₀-alkoxy group, a C₂-C₁₀-alkenyl group, a C₇-C₄₀-arylalkyl group, a C₈-C₄₀-arylalkenyl group or a C₇-C₄₀-alkylaryl group, or R¹⁹ and R²⁰ or R¹⁹ and R²¹, in each case with the atoms connecting them, form a ring, and is silicon, germanium or tin,

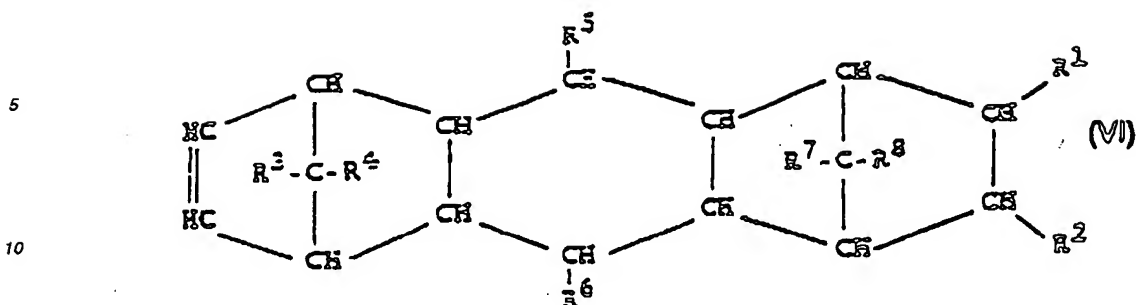
where the part of the metallocene molecule formed by M¹ and the substituents R¹⁶-R¹⁷ has C₁ symmetry.

2. A process as claimed in claim 1, where the polymerization is carried out in the liquid cycloolefin monomer, a cycloolefin monomer mixture or in concentrated solutions.
3. A process as claimed in claim 1 or 2, where the metallocene of the formula XI is isopropylene(9-fluorenyl) (1-(3-isopropyl)cyclopentadienyl)zirconium dichloride, isopropylene(9-fluorenyl) (1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirconium dichloride, diphenylmethylene(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirconium dichloride, methylphenylmethylene(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirconium dichloride, dimethylsilyl(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)zirconium dichloride, diphenyl-silyl(9-fluorenyl)(1-(3-methyl)cyclopentadienyl)-zirconium dichloride, diphenylmethylene(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)zirconium dichloride and isopropylene(9-fluorenyl)(1-(3-tert.-butyl)cyclopentadienyl)zirconium dichloride or a corresponding hafnium dichloride.
4. A process as claimed in one or more of claims 1 to 3, where the polycyclic olefin is norbornene or tetracyclododecene.
5. A process as claimed in one or more of claims 1 to 4, where a copolymer of norbornene and ethylene is prepared.
6. A process as claimed in one or more of claims 1 to 5, where, in addition to an aluminoxane, a salt-like compound of the formula R_xNH_{4-x}BR'₄ or of the formula R₃PHBR'₄ is used as cocatalyst and where x is 1, 2 or 3, R is identical or different alkyl or aryl, and R' is aryl, which may be fluorinated.
7. A process as described in one or more of claims 1 to 5, where, instead of an aluminoxane, a salt-like compound of the formula R_xNH_{4-x}BR'₄ or of the formula R₃PHBR'₄ is used as cocatalyst and where x is 1, 2 or 3, R is identical or different alkyl or aryl, and R' is aryl, which may be fluorinated.

Revendications

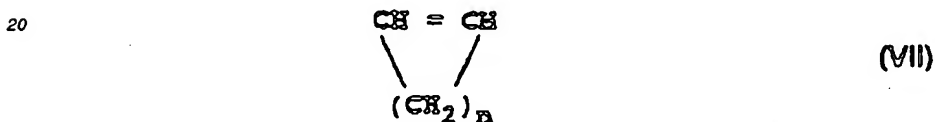
1. Procédé de préparation d'un copolymère d'une cyclooléfine par la polymérisation de 0,1 à 99,9% en poids, par rapport à la quantité totale des monomères, d'au moins un monomère des formules I, II, III, IV, V ou VI :





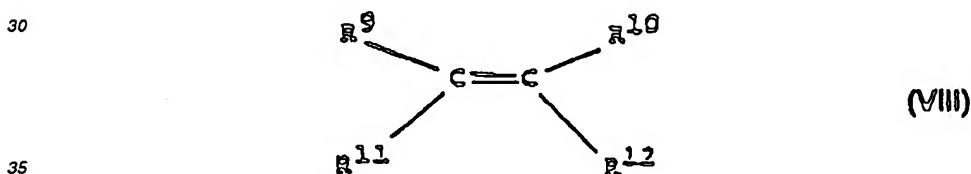
15 dans lesquelles R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^5 , R^6 , R^7 et R^8 sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un radical aryle en C_6 à C_{16} , ou un radical alkyle en C_1 à C_6 , où les deux symboles dans les diverses formules peuvent avoir une signification différente,

de 0 à 99,9% en poids, par rapport à la quantité totale des monomères, d'une cyclooléfine de la formule VII :

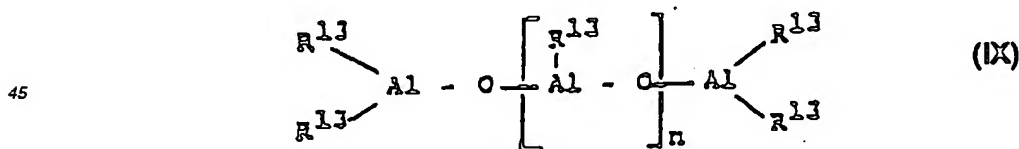


25 dans laquelle n est un nombre qui varie de 2 à 10, et

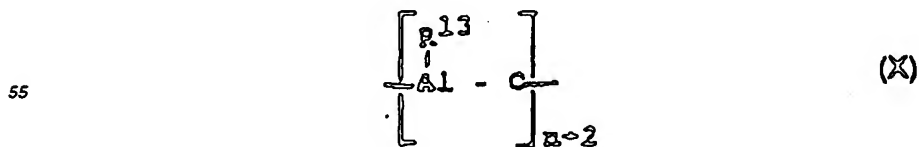
de 0 à 99,9% en poids, par rapport à la quantité totale des monomères, d'au moins une oléfine acyclique de la formule VIII :



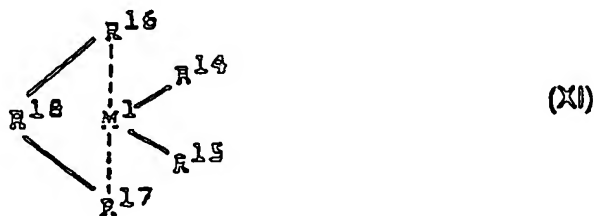
40 dans laquelle R^9 , R^{10} , R^{11} et R^{12} sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C_1 à C_6 , à des températures de -78 à 150°C et sous une pression de 0,01 à 64 bars, en présence d'un catalyseur, qui se compose d'un aluminosilicate de la formule IX:



50 pour le type linéaire et/ou de la formule X :

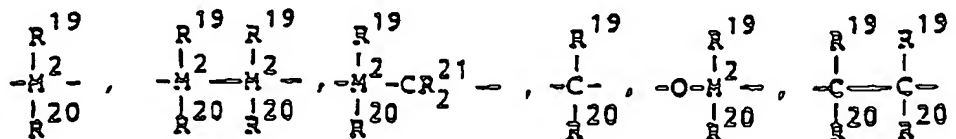


pour le type cyclique, où dans les formules IX et X, les symboles R^{13} peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un groupe alkyle en C_1 à C_6 ou un groupe phényle ou benzyle et n représente un nombre entier dont la valeur varie de 0 à 50, et d'un métallocène de la formule XI :



dans laquelle

M^1 représente le titane, le zirconium, l'hafnium, le vanadium, le niobium ou le tantale, R^{14} et R^{15} peuvent être identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} , un radical alcoxy en C_1 à C_{10} , un groupe aryle en C_6 à C_{10} , un groupe aryloxy en C_6 à C_{10} , un groupe alcényle en C_2 à C_{10} , un groupe arylalkyle en C_7 à C_{40} , un groupe alkylaryle en C_7 à C_{40} ou un groupe arylalcényle en C_8 à C_{40} . R^{16} et R^{17} sont identiques ou différents et représentent chacun un reste d'hydrocarbure mononucléaire ou polynucléaire, lequel peut former une structure sandwich avec l'atome central M^1 , R^{15} représente un groupe de la formule



$= BR^{19}$, $= AIR^{19}$, $-GE$, $-Sn$, $-O$, $-S$, $=SO$, $=SO_2$, $=NR^{19}$, $=CO$, $=PR^{19}$ ou $=P(O)R^{19}$, ou R^{19} , R^{20} et R^{21} sont identiques ou différents et représentent chacun un atome d'hydrogène, un atome d'halogène, un radical alkyle en C_1 à C_{10} , un radical fluoralkyle en C_1 à C_{10} , un radical fluoraryle en C_6 à C_{10} , un radical aryle en C_6 à C_{10} , un radical alcoxy en C_1 à C_{10} , un radical alcényle en C_2 à C_{10} , un radical arylalkyle en C_7 à C_{40} , un radical arylalcényle en C_8 à C_{40} , ou un radical alkylaryle en C_7 à C_{40} , ou bien R^{19} et R^{20} ou R^{19} et R^{21} forment à chaque fois un cycle avec les atomes qui les relient, et

M^2 représente le silicium, le germanium ou l'étain, où la partie de la molécule de métallocène qui est formée par M^1 et les substituants R^{16} - R^{17} présente une symétrie C_1 .

2. Procédé suivant la revendication 1, où on opère la polymérisation dans un mélange de monomères de cyclooléfines liquide dans un monomère de cyclooléfine liquide, ou dans des solutions concentrées.
3. Procédé suivant la revendication 1 ou 2, où on utilise, à titre de métallocène de la formule XI, le dichlorure d'isopropylène-(9-fluorényl)(1-(3-isopropyl)cyclopentadiényl)-zirconium, le dichlorure d'isopropylène-(9-fluorényl)(1-(3-méthyl)cyclopentadiényl)-zirconium, le dichlorure de diphénylméthylène-(9-fluorényl)(1-(3-méthyl)cyclopentadiényl)-zirconium, le dichlorure de méthylphénylméthylène-(9-fluorényl)(1-(3-cyclopentadiényl)-zirconium, le dichlorure de diméthylsilyl-(9-fluorényl)(1-(3-cyclopentadiényl)-zirconium, le dichlorure de diphénylsilyl-(9-fluorényl)(1-(3-cyclopentadiényl)-zirconium, le dichlorure de diphénylméthylène-(9-fluorényl)(1-(3-tert-butyl)cyclopentadiényl)-zirconium, le dichlorure d'isopropylène-(9-fluorényl)(1-(3-tert-butyl)cyclopentadiényl)-zirconium, ou un dichlorure d'hafnium correspondant.
4. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 3, où l'oléfine polycyclique est le norbornène ou le tétracyclododécène.
5. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 4, où on prépare un copolymère du norbornène et de l'éthylène.

6. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 5, où, outre un aluminoxane, on utilise un composé salin de la formule $R_xNH_{4-x}BR'_4$ ou de la formule $R_3PHBR'_4$ à titre de cocatalyseur et où x est égal à 1, 2 ou 3, R représente un groupe alkyle ou aryle, identique ou différent, et R' représente un groupe aryle qui peut être fluoré.

5 7. Procédé suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 5, où au lieu d'un aluminoxane, on utilise un composé salin de la formule $R_xNH_{4-x}BR'_4$ ou de la formule $R_3PHBR'_4$ à titre de cocatalyseur et où x est égal à 1, 2 ou 3, R représente un groupe alkyle ou aryle, identique ou différent, et R' représente un groupe aryle qui peut être fluoré.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

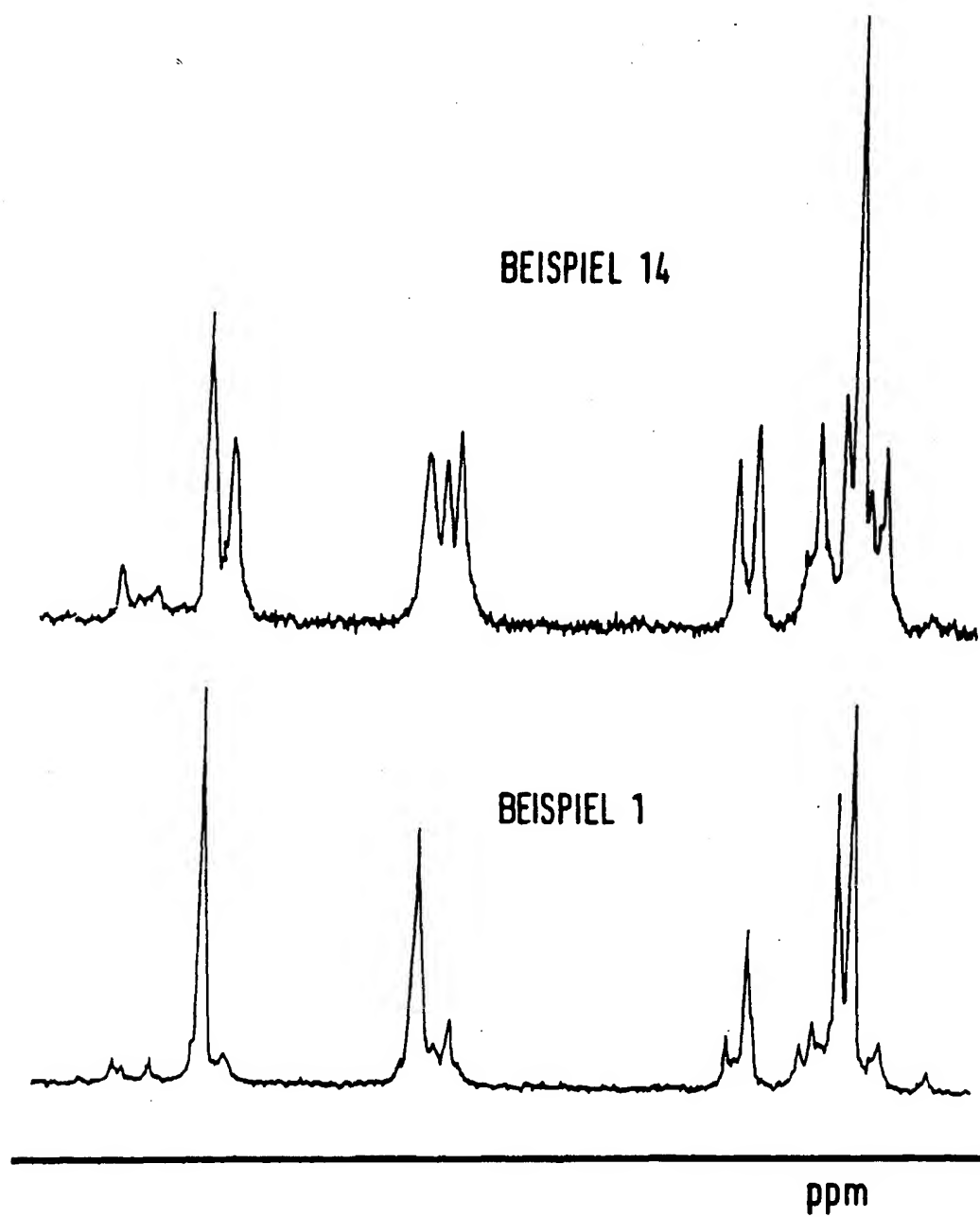
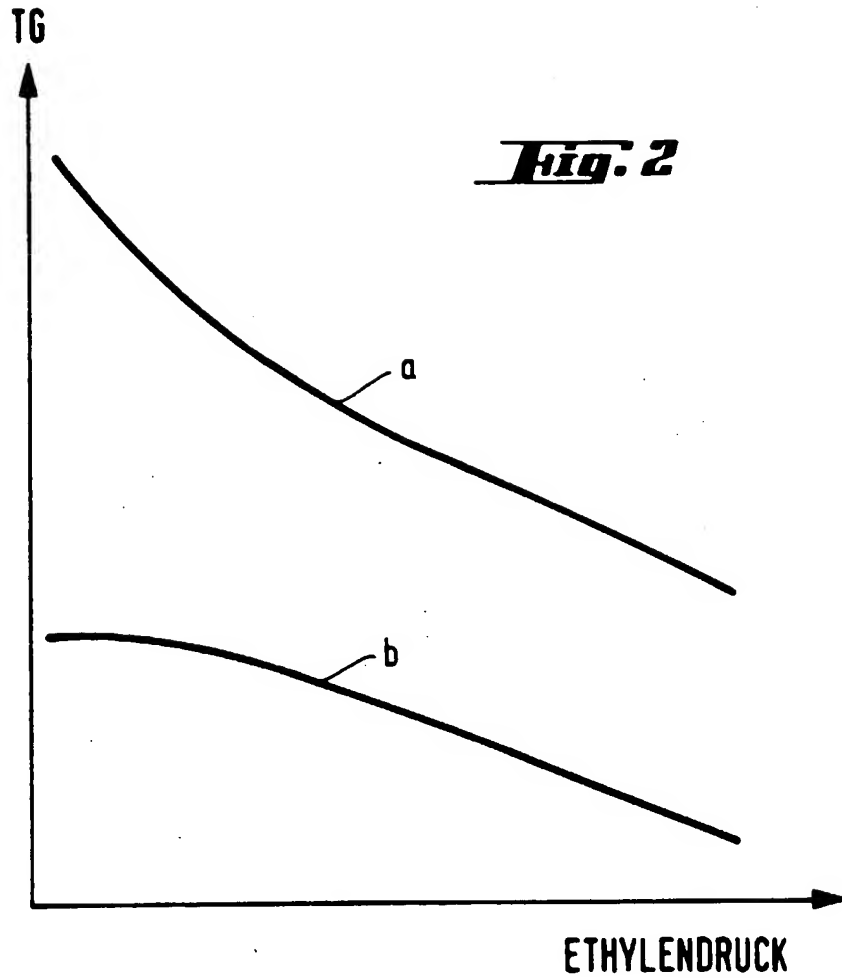


Fig. 1



1 / 1 WPAT - ©Derwent

AN - 1992-309563 [38]
XR - 1996-403733
XA - C1992-137459
TI - Prodn. of cyclo:olefin copolymer by polymerisation - in presence of aluminoxane and specified metallocene
DC - A17 E12
PA - (FARH) HOECHST AG
(TARG) TARGOR GMBH
IN - ANTBERG M; BREKNER M; OSAN F; ROHRMANN J; BREKNER MJ
NP - 11
NC - 17
PN - EP-503422 A1 19920916 DW1992-38 C08F-232/08 Ger 21p *
AP: 1992EP-0103538 19920302
DSR: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

AU9211465 A 19920910 DW1992-43 C08F-232/08
AP: 1992AU-0011465 19920306

CA2062201 A 19920910 DW1992-48 C08F-232/00
AP: 1992CA-2062201 19920306

ZA9201686 A 19921028 DW1992-49 C08F-000/00 32p
AP: 1992ZA-0001686 19920306

JP05017526 A 19930126 DW1993-09 C08F-032/08 15p
AP: 1992JP-0050543 19920309

AU-648389 B 19940421 DW1994-21 C08F-232/08
FD: Previous Publ. AU9211465
AP: 1992AU-0011465 19920306

US5324801 A 19940628 DW1994-25 C08F-004/62
AP: 1992US-0846668 19920305; 1993US-0103823 19930809

EP-503422 B1 19980603 DW1998-26 C08F-232/08 Ger
FD: Related to EP-729977
AP: 1992EP-0103538 19920302; 1996EP-0108898 19920302
DSR: AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL SE

DE59209354 G 19980709 DW1998-33 C08F-232/08
FD: Based on EP-503422
AP: 1992DE-5009354 19920302; 1992EP-0103538 19920302

ES2116301 T3 19980716 DW1998-35 C08F-232/08
FD: Based on EP-503422
AP: 1992EP-0103538 19920302

US6169052 B1 20010102 DW2001-03 B01J-031/00
FD: Div ex US5324801
AP: 1992US-0846668 19920305; 1993US-0103823 19930809; 1994US-0219786 19940330;
1995US-0458358 19950602; 1997US-0840255 19970414

PR - 1991DE-4107682 0309
CT - DE3835044; EP-283164; EP-407870; JP61221206
 1.Jnl.Ref
IC - B01J-031/00 C08F-000/00 C08F-004/62 C08F-032/08 C08F-232/00 C08F-232/08 C08F-210/00 C08F-232/04
AB - EP-503422 A
 Cycloolefin copolymers are prep'd. by polymerising (a) 0.1-99.9 wt.% of monomer(s) of formula (I) and/or (II), (b) 0-99.9% of a cycloolefin of formula (III), and (c) 0-99.9% of an acyclic olefin of formula $R_9R_{11}C=CR_{10}R_{12}$, at -78 to 150 deg.C and 0.01-64 bars, in presence of a catalyst comprising an aluminoxane of formula (IV). $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8 = H, 6-16C$ aryl or $1-8C$ alkyl; $N = 2-10$; $R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12} = H$ or $1-8C$ alkyl; $R_{13} = 1-6C$ alkyl, Ph or benzyl; $n' = 0-50$.
 USE/ADVANTAGE - Chemically uniform, transparent polymers are obtd. in high space/time yield. Changes in reaction parameters have less effect on the chemical uniformity of the prod. than in known processes. The copolymers can be extruded to films, hose, tubes, rods and fibres, or injection moulded to goods of any shape and size. The transparency leads to optical applications, e.g. as substitute for glass in lenses, prisms, plates and films for data banks, video plates, compact discs, covering and focussing discs for solar cells, covering and scattering discs for optical units, and fibre or film light conductors. The copolymers can be used for melt or soln. prepn. of polymer mixts..
MC - CPI: A02-A06 A02-A07A A04-C A04-G A06-D A12-W11K E05-B02 E05-L01 E05-L03A E05-M E05-N
UP - 1992-38
UE - 1992-43; 1992-48; 1992-49; 1993-09; 1994-21; 1994-25; 1998-26; 1998-33; 1998-35; 2001-03